

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭53—142454

⑪Int. Cl.²
C 08 K 9/04

識別記号
CAM

⑫日本分類
25(1) A 210.1

庁内整理番号
6358—48

⑬公開 昭和53年(1978)12月12日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭水酸化マグネシウム充填樹脂組成物

⑮特許出願 昭52—56337

⑯出願日 昭52(1977)5月18日

⑰発明者 松本光市

倉敷市潮通3丁目13番1 旭化
成工業株式会社内

同 片山好彦

倉敷市潮通3丁目13番1 旭化

成工業株式会社内

⑱発明者 桜井久也

倉敷市潮通3丁目13番1 旭化
成工業株式会社内

⑲出願人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜通一丁目25番
地の1

⑳代理 人 弁理士 清水猛

明細書

1 発明の名称

水酸化マグネシウム充填樹脂組成物

2 特許請求の範囲

1、水酸化マグネシウムに対して、灰素数1.0以上の中級脂肪族金属塩、高級脂肪族エステル、高級脂肪族アミド、高級脂肪族アルコール、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイドの脂肪族エステル、シリコーンオイルから選ばれる親水性被膜形成剤1～1.5重量%を、120～250℃の温度範囲で水を除去できる条件で高速混合し、得られる処理水酸化マグネシウムを熱可塑性樹脂中に混練分散させてなる水酸化マグネシウム充填樹脂組成物。

2、親水性被膜形成剤がヒドロキシ基もしくはハイドロジエン基を含有する高級脂肪族基性金属塩、高級脂肪族多価エステル、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイドのモノエステル、メチルハイドロジエンシリコーンオイルである特許請求の範囲オ1項記載の水酸化マグネシ

ウム充填樹脂組成物。

3、親水性被膜形成剤に対して抗酸化剤を併用する特許請求の範囲オ1項記載の水酸化マグネシウム充填樹脂組成物。

4、水酸化マグネシウムが少くとも1.5%以上で加熱乾燥されている特許請求の範囲オ1項記載の水酸化マグネシウム充填樹脂組成物。

5、高級脂肪族金属塩がジステアリン酸アルミニウムである特許請求の範囲オ1項記載の水酸化マグネシウム充填樹脂組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明は、耐衝撃性と成形性が同時に改良された難燃性樹脂組成物に関する。

近年の家電部品におけるロレ液剤の強化にみられるように、プラスチックの燃焼に対する要求は、ますます多様化、厳格化しつゝある。この要求に応える一つの方法として、有害ガスを発生せずに、かつ油燃滴下せずに自己消火する成形材料としての水酸化マグネシウムを樹脂中に少量に配合した樹脂組成物がある。

しかし、水酸化マグネシウムを樹脂中に多量に配合した樹脂組成物は、熔融流动性の低下と揮発分の含有からくる成形性の悪化、および耐衝撃性に代表されるタフネスの低下が著しい。これを改良する方法としては、特開昭59-59841、特開昭60-119848、特願昭51-67164などが提案されている。しかしながら、難燃性を高めに保持しながら、成形品外観の美しさに加えて、タフネスを満足させることは困難であつた。特に、高級脂肪酸金属塩系の滑剤を無機充填剤配合樹脂組成物に添加して内部滑性を向上することにより組成物の熔融流动性を改良することは公知である（特公昭47-42926）。このことは特開昭60-119848においても説明されている。しかし、高級脂肪酸金属塩を単純に組成物に添加配合したのみでは、成形品外観の美しさ、タフネスの向上を同時に達成することは困難である。

本発明者らは、この理由が、水酸化マグネシウムの製法に起因する水酸化マグネシウム微粉体中

被覆する撥水性被覆形成剤としては、炭素数10以上の高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド、高級脂肪族アルコール、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイドの脂肪酸エステル、シリコーンオイルから選ばれる1種あるいは2種以上の混合物である。高級脂肪酸金属塩としては、たとえば、ジステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、バルミチン酸マグネシウム、ミリスチン酸亜鉛、ベヘニン酸アルミニウム、オレイン酸カルシウム、トリステアリン酸アルミニウム、モノステアリン酸アルミニウム等の飽和および不飽和脂肪酸塩、堿基性塩が可能である。特に、ジステアリン酸アルミニウムが良好な結果を与える。

高級脂肪酸エステルとしては、たとえば、ステアリン酸モノグリセリド、モンタン酸エテレングリコール、モンタン酸ブチレングリコール、トリメチロールプロパントリバルミテート、ベンタエリスリトールテトラステアレート、ステアリン酸

特開昭53-142454(2)の水分および焼成ガスを主成分とする揮発分が樹脂組成物中へ残存するものであることに想到し、揮発分が除去された水酸化マグネシウム微粉粒子を撥水性被覆で被覆する本発明をなすに至つた。

すなわち、本発明は、水酸化マグネシウムに対して、炭素数10以上の高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド、高級脂肪族アルコール、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイドの脂肪酸エステル、およびシリコーンオイルから選ばれる撥水性被覆形成剤1～15重量%を、120～250℃の温度範囲で水を除去できる条件下で高速混合し、得られる処理水酸化マグネシウムを熱可塑性樹脂中に混練分散させてなる水酸化マグネシウム充填樹脂組成物である。

本発明において水酸化マグネシウムとは、平均粒子径0.6～5.0μ、より好ましくは1～1.5μで、比表面積が30m²/g以下、より好ましくは10m²/g以下の微粉体である。

本発明において、水酸化マグネシウム微粉体を

メチル、ステアリン酸エチレングリコール等の低級アルコールエステル、多価アルコールエステルが可能である。

高級脂肪酸アミドとしては、たとえば、ステアリン酸アミド、バルミチン酸アミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド、ポリオキシエチレンオクタデシルアミン等がある。

高級アルコールとしては、たとえば、ステアリルアルコール、セチルアルコール等がある。

ポリアルキレンオキサイドとしては、ポリエチレングリコール、ポリブロピレングリコール等があるが、分子量が200～1000のものが好ましい。

ポリアルキレンオキサイドの脂肪酸エステルとしては、たとえば、ポリエチレングリコールモノステアリン酸エステル、ポリエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ポリエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、ポリブロピレングリコールモノバルミチン酸エステル等がある。

シリコーンオイルとしては、たとえば、メチル

シリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、メチルハイドロジエンシリコーンオイル、ポリオキシアルキレン変性シリコーンオイル、アミノ変性シリゴーンオイル等があり、標準粘度は25℃において15センチストークス以上であることが好ましい。

親水性被膜形成剤としては、水酸化マグネシウムと化学的親和性ないし化学的結合性を有するヒドロキシ基もしくはハイドロジエン基を含有している高級脂肪酸塩金属塩、高級脂肪酸多価エステル、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイドのモノエステル、メチルハイドロジエンシリコーンオイル等が特に好適であり、特にジステアリン酸アルミがその効果と経済性の点ですぐれている。

本発明においては、上記親水性被膜形成剤の使用量は、水酸化マグネシウムに対して1～15重量%の範囲にあり、より好ましくは3～10重量%の範囲にあるが特に7～10重量%の範囲は品質のバラツキが少なくて好ましい。上記範囲より

も少ない場合は、不発明の効果は顯著なものではなくなり、上記範囲よりも多い場合は、難燃性の低下、機械的強度の低下、成形品の変色等が著しくなる。

本発明において、処理水酸化マグネシウムを得る方法としては、120～250℃の温度範囲で、水を除去できる条件下で、水酸化マグネシウムと親水性被膜形成剤を高速混合することが必要である。

混合する装置としては、ヘンシエルミキサー、リボンブレンダー、ボールミル、各種攪拌器等が利用できるが、特に、加熱ジャケットを有するヘンシエルミキサータイプの高速攪動混合機が好適である。

水酸化マグネシウムと親水性被膜形成剤を加熱混合する温度域は120～250℃の範囲であり、より好ましくは140～200℃の範囲である。この温度範囲よりも高い場合は、脂肪酸の分離により成形品の外観が悪くなり、低い場合は、本発明の効果は得られない。

上記の場合には、水を除去できる条件下で行う必要がある。液体状の水の存在下で、親水性被膜形成剤で水酸化マグネシウム粒子を被覆すると、普通の乾燥では粒子内に含まれた水を除去することが困難となり、成形時に水が放出されて成形品外観が悪化する。また、水酸化マグネシウムの凝集塊が生じ易くなる。また、組成物のタフネスも、水を除去できる条件下で行う場合に比して低いものとなる。したがつて、上記反応に際しては、水酸化マグネシウム微粉体は予備乾燥されていることが望ましく、水分率は1%以下、好ましくは0.3%以下（カールフィッシュヤー水分測定法）であることが望ましい。特に、海水もしくは苦汁から製造された水酸化マグネシウムの粒子は单結晶の現れであり、これに吸収された水を除去するには、150℃以上特に好ましくは250℃以上分解温度以下の高温で乾燥するか、100℃以上で減圧乾燥することが好ましい。

また、上記場合において発生する水ないし揮発分は、系外に除去するような条件で行なうことか

好ましい。たとえば、乾燥気流下に高温で混合、水と共沸性の溶媒を使用、あるいは密めて高温の反応温度を選択して系を開放する等の方法がある。

また一方、水酸化マグネシウムは水分の存在下、空気中の炭酸ガスを吸収して、マグネシウムの正炭酸塩、重炭酸塩、堿基性炭酸塩等の熱的に不安定な塩を形成しやすい。これらの生成量は極めて少いものであるが、樹脂組成物の成形時には、拡大された不具現象をひきおこす。したがつて、これらの熱的不安定な塩を予め分離しておくこと、および原料水酸化マグネシウムもしくは処理Mg(OH)₂の製造できるだけ空気もしくは炭酸ガスに接触させる瞬間、水分を最少にすることが必要である。そのためにも、160℃以上特に250℃以上分解温度以下のできるだけ高温で乾燥することが好ましく、水酸化マグネシウム表面は密なコーティングがなされていることが好ましいことである。

上記混合において、オ3成分として抗酸化剤、シリコーンオイルの硬化触媒等を共存することができる。抗酸化剤としては、通常用いられている

フェノール系抗酸化剤、リン系抗酸化剤、硫黄系抗酸化剤等のいずれを用いてもよいが、2,6-ジ-*t*-ブチル-p-クレゾール、2,6-ジ-*t*-エーブチルハイドロキノン、2,2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス-(6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス-(6-*t*-ブチル-2-クレゾール)、テトラキス-(メチレン-(3,5-ジ-*t*-ブチル-6-ヒドロキシハイドロシンナメート))メタン、オクタデシル-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート等が好ましく用いられる。

抗酸化剤の使用量は、水酸化マグネシウム100重量部に対して0.01～1.0重量部、好ましくは0.1～0.7重量部の範囲にある。抗酸化剤の添加により、組成物のタフネス向上効果が認められる。その作用機構は不明であるが、処理水酸化マグネシウムの有機質部分の熱安定化に作用していると思われる。かくして得られる処理水酸化マグネシウムは撥水性を示し、吸湿性も低いものである。

本発明において熱可塑性樹脂とは、高密度ポリエチレン、中低密度ポリエチレン、結晶性ポリプロピレン、結晶性エチレン-プロピレンブロックコポリマー、ポリブテン、エチレンもしくはプロピレンを80重量%以上含有するα-オレフィン共重合体、およびこれらの混合物からなるポリオレフィン類、ポリアミド、塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ステレン系樹脂、ポリフェニレンオキサイド系樹脂、その他各種の熱可塑性樹脂およびこれらの混合物が通用可能である。また、組成物の耐衝撃性を改善するために、各種合成エラストマー、樹脂改質材を配合することは可能である。

本発明の組成物を得るための混練方法は、ローラー、バンパリーミキサー、一軸押出機、二軸押出機等を用いた通常の熔融混練法が用いられる。また、本発明の組成物は射出成形以外に、押出成形、圧縮成形、カレンダー成形、発泡成形等各種の成形に供しうる。

本発明の組成物には、上記の配合以外に無機充

填剤、たとえば、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、タルク、クレー、亜鉛華、硫酸バリウム、シリカ、硫酸マグネシウム、酸化マグネシウム、ガラス繊維を含有できるし、有機ハロゲン化合物、無機もしくは有機リン化合物、三酸化アンチモン等の、いわゆる難燃剤を少量併用することも可能である。さらに、それぞれの目的で、熱安定剤、紫外線吸収剤、架橋剤、ペーオキサイド、帯電防止剤、発泡剤、カーボンプラック等の顔料、その他の添加剤を含有することができる。

以下に実施例により本発明を説明する。なお、実施例中の部および%は、重量部および質量%である。

実施例1

平均粒子径3.5μ、BET比表面積7m²/g、水分率0.8%の水酸化マグネシウム粉末100部を250℃で30分間攪拌下に乾燥し、水分率0.2%とした。これをヘンシエルミキサー中、150℃で15分間、ジステアリン酸アルミニウム8部と混合した。混合は開放系とし、乾燥気流下で行

なつた。得られた処理水酸化マグネシウムは撥水性を示した。

この処理水酸化マグネシウム55%と、MFA 3.5、密度0.9の結晶性エチレン-プロピレンブロックコポリマー45%を、バンパリーミキサーを用いて混練して組成物を製造し、射出成形により試験片を作成し、評価した。結果を表1に参考例とともに示す。

参考例1-1

実施例1で使用した水酸化マグネシウム100部を乾燥後、ジステアリン酸アルミニウム8部とヘンシエルミキサー中で、室温(20℃)で15分間混合した。混合は開放系としたが、乾燥気流は止めた。得られた処理水酸化マグネシウムは一部撥水性を示した。

この処理水酸化マグネシウムを使用して、実施例1と同様に樹脂組成物を製造し、評価した。

参考例1-2

実施例1で使用した水酸化マグネシウム60.9%、ジステアリン酸アルミニウム4.2%、エチ

シーブロビレンブロックコポリマー-4.5%を予備混合して、ベンバリーミキサーを用いて樹脂組成物を製造し、評価した。

実施例2-3.

実施例1で使用した水酸化マグネシウム6.5%、エチレン-ブロビレンブロックコポリマー-4.5%をベンバリーミキサーを用いて実施例1と同様にして樹脂組成物を製造し、評価した。

オ 1 表

	1) MFI g/10分	2) アイソブト 引張強度 kg/cm ² /mm	3) 引張伸び %	4) 成形品外観
実施例1	3.5	9	20	良好
実施例2-1	2.5	4	7	シルバー
2-2-2	2.0	3	6	シルバー
2-2-3	0.5	2	1.5	シルバーとフローマーク

1) ASTM-D3238 (I法)

2) ASTM D266 ノフチ付き

3) ASTM D639

4) 射出成形品の表面に現れる外観不良現象を目指したもので、シルバーとは射出ゲートから放射線次に出る銀色マーク、フローマークとは射出ゲートを中心とする波状マーク。

実施例2

実施例1において、ジステアリン酸アルミニウムの代りに、オ 2 表に記載の各種撥水性被膜形成剤を用いて、実施例1と同様にして処理水酸化マグネシウムを製造した。

この処理水酸化マグネシウム6.5%とエチレン-ブロビレンブロックコポリマー-4.5%を、実施例1と同様にベンバリーミキサーを用いて樹脂組成物を製造し、評価した。結果をオ 3 表に示す。

オ 2 表

	撥水性被膜形成剤 名 称 量(部)	MFI g/10分	アイソブト 引張強度 kg/cm ² /mm	引張伸び %
実施例2-1	ステアリン酸マグネシウム	8	2.5	5 13
2-2-2	シリスナン酸亜鉛	8	2.3	4 11
2-2-3	ペントエリスリクトテトラステアレート	8	2.5	4 12
2-2-4	ステアリン酸アミド	8	2.8	4 11
2-2-5	ポリエチレングリコールモノステアレート 3)	8	2.7	5 14
2-2-6	メチルハイドロジエンシリコーン 2)	5	2.6	5 14

1) 日本油脂製 ノニオンB-18

2) 東芝シリコーン製 TBY-484

実施例3

実施例1で使用した水酸化マグネシウムの代りに、平均粒子径1.2μ、BET比表面積1.0m²/g、水分率0.5%の軽焼水和法から製造された水酸化マグネシウムを用いることを除いては、実施例1と同様にして処理水酸化マグネシウムを製造後、樹脂組成物を製造し、評価した。その際、ジステアリン酸アルミニウムの使用量を変更した結果をオ 3 表に示す。

オ 3 表

	ジステアリン酸アルミニウムの使用量 (部)	MFI g/10分	アイソブト 引張強度 kg/cm ² /mm	引張伸び %	成形品外観
実施例3-1	1.1	8.0	9	12	良好
3-2	8	3.5	11	10	良好
3-3	5	3.0	7	5	良好
3-4	3	2.0	5	2	良好
実施例3-5	0	0.1	2	1	不良
実施例5	8	3.0	12	14	良好

実施例4

実施例3で製造した処理水酸化マグネシウムを使用して、実施例1で使用したエチレン-ブロビレンブロックコポリマー、MFI 3.5、密度0.91の結晶性ポリプロピレンホモポリマー、およびMFI 1.0、密度0.953の高密度ポリエチレンを夫々使用して、オ 4 表に記載の割合で樹脂組成物を製造し、評価した。

また、実施例2で製造した処理水酸化マグネシウムを使用して、ナイロン6.6(商標名「レオナ1300」旭化成製)とオ 4 表に記載の割合で、押出機を用いて樹脂組成物を製造し、評価した。

また、実施例1で製造した処理水酸化マグネシウム100部と藍色染料1050のポリ塗化ビニル100部、DOP 10部、TOP 20部、ステアリン酸鉛1部、船白2部とからなる樹脂組成物を製造し、評価した。燃焼試験時の発炎性は著しく改善されたものであつた。

方 4 数

	ポリマー	処理水酸化マグネシウム 使用量(%)	MFI	アイソ ソト荷 重強度	引張 伸び
実施例4-1	エチレンプロピレン ブロノクコポリマー	50	4.0	8	26
# 4-2	*	60	2.8	6	9
# 4-3	結晶性ポリプロピレン	50	4.5	6	18
# 4-4	*	60	3.0	3	7
# 4-5	高密度ポリエチレン	40	0.5	4.6	55
# 4-6	*	50	0.3	4.1	38
# 4-7	ナイロン66	40	—	4	5
# 4-8	*	50	—	3	3
# 4-9	ポリ塩化ビニル	43	—	3	40

* 压縮成形により試験片を作成

実施例5

実施例3で使用した水酸化マグネシウム100部に対して、ジステアリン酸アルミニウム8部、アトラキス-[メチレン-(3,6-ジ-エーブチル-4-ヒドロキシハイドロシンナメート)]メタン0.6部を、実施例1と同様に混合して処理水酸化マグネシウムを得た。

特開昭53-142454(b)
この処理水酸化マグネシウム64%、実施例1で使用したコポリマー45%、カーボンブラック1.0%とからなる樹脂組成物を、実施例1と同様にして製造し、評価した。結果は表3表に示した。

代理人弁理士 清水猛

昭 56 7.23

特許法第17条の2の規定による補正の掲載
昭和52年特許願第 56337号(特開昭
53-142454号 昭和53年12月12日
発行公開特許公報 53-1425号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があつ
たので下記のとおり掲載する。

手 続 補 正 書

3.25
昭和56年3月25日

特許庁長官 島田春樹 殿

1. 事件の表示

特願昭52-56337号

2. 発明の名称

水酸化マグネシウム充填樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係・特許出願人

(008) 旭化成工業株式会社

4. 代理人

東京都港区虎ノ門一丁目2番29号虎ノ門蓬萊ビル5階

(16825) 弁理士 清水 順

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細を説明の欄

6. 補正の内容

明細書
第10頁12行の「の製造できるだけ」を
「の製造後できるだけ」と訂正
56.3.25
(16825)
56.2.4

Int.CI ²	識別 記号	府内整理番号
C08K 9/04	CAM	6911 4J